

ORGANIC EL ELEMENT

Publication number: JP2001196179

Publication date: 2001-07-19

Inventor: ARA KENSUKE; FUJITA TETSUJI; SAITO NOBUO;
AOTANI JUNJI; INOUE TETSUJI

Applicant: TDK CORP

Classification:

- international: **C09K11/06; H01L51/50; H05B33/14; C09K11/06;
H01L51/50; H05B33/14;** (IPC1-7): H05B33/14; C09K11/06

- European:

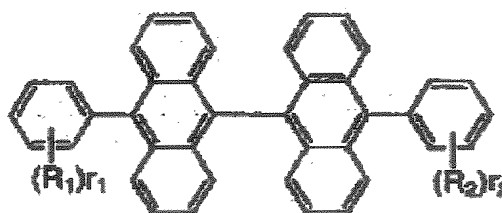
Application number: JP20000002697 20000111

Priority number(s): JP20000002697 20000111

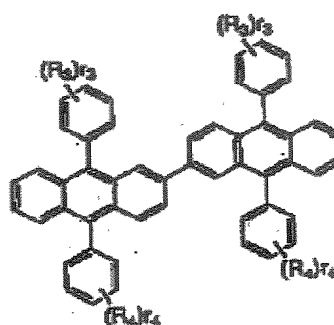
Report a data error here

Abstract of JP2001196179

PROBLEM TO BE SOLVED: To realized an organic EL element which has efficiency sufficient with just a mixed emission layer without performing precise doping in blue color area at low concentration, an emission life that can stand a practical use, and a manufacturing margin, can keep a drive voltage lower comparing with an EL element using a bipolar type mixture layer. **SOLUTION:** The organic EL element which has at least one-layer organic compound mixture layer simultaneously and respectively containing at least one or more kind of a phenyl-anthracene derivatives expressed with a formula (17) and a formula (18).



式(17)



式(18)

... (18)

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-196179

(P2001-196179A)

(43) 公開日 平成13年7月19日 (2001.7.19)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	P I	チーコード(参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/08	6 1 0	C 0 9 K 11/08	6 1 0
	6 1 5		6 1 5
	6 2 0		6 2 0
	6 5 5		6 5 5
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 項)			

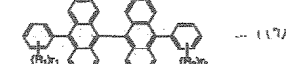
(21) 出願番号	特願2000-2897 (P2000-2897)	(71) 出願人	000003067 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋一丁目13番1号
(22) 出願日	平成12年1月11日 (2000.1.11)	(72) 発明者	荒 健祐 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
		(72) 発明者	藤田 徹司 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
		(74) 代理人	100082865 弁理士 石井 陽一
最終頁に続く			

(54) 発明の名称 有機EL素子

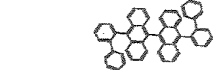
(57) 要約 (修正有)

【課題】 青色の領域において低温度での精密なドーピングを行うことなく混合発光層のみで十分な効率と、実際に耐えうる発光寿命、さらには広い製造マージンを持ち、しかも、バイポーラ型混合層を用いたEL素子に比べると駆動電圧を低く抑えることの可能な有機EL素子を実現する。

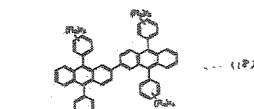
【解決手段】 下記1-7



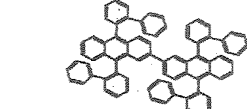
具体的には、例えば



で表される下記1-8



具体的には、例えば



で表されるフェニルアントラセン誘導体のそれぞれ少なくとも一種以上を同時に含有する、少なくとも1層の有機化合物混合層を有する有機EL素子とした。

(13) 001-196179 (P2001-79)

子(有機EL素子)に関するもので、詳しくは、有機化合物からなる積層構造薄膜に電界を印加して光を放出する素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 有機EL素子は、蛍光性有機化合物を含む薄膜を、陰極と陽極とで挟んだ積層を有し、前記薄膜に電子およびホールを注入して再結合させることにより励起子(エキシトン)を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出(蛍光・燐光)を利用して発光する素子である。

【0003】 有機EL素子の特徴は、1.0V程度の低電圧で1.00~1000.0cd/m²程度の高輝度の面発光が可能であり、また蛍光物質の種類を選択することにより青色から赤色までの発光が可能であることであるが、発光寿命が短く、保存耐久性に劣るといった問題点を有しており、これらの問題点を解消するために現在様々な研究、開発が進められているのが現状である。

【0004】 具体的には、高効率、長寿命化の手段として、蛍光量子収率の大きい蛍光性色素を少量ドーピングする方法(特開平05-198377号公報、特開平07-195077号公報等)、また、発光層としてホール輸送性材料と電子輸送性材料を混合したバイポーラ型発光層を用い、キャリアの再結合領域を拡大し、再結合効率を向上させて高効率素子を得る方法(特開平03-114197号公報等)等が報告されている。

【0005】 しかしながら、ドーピング法を用いる場合、ドーパントとなる蛍光性色素の多くは濃度消光性が強く、素子を作成する際は重量比にして数パーセントのレベルでのドーパント濃度の制御が必要となる。一般的に低分子化合物を用いたEL素子は真空蒸着法で作成されることが多く、このような精密な濃度制御を行うことは容易ではなく、製造マージンを狭くする原因となっている。さらに、ドーピングにより青い発光を得るためにはエネルギーギャップの大きなドーパントを発光させるため、ホストとなり得る材料は限定され、ドーパントの組み合わせの選定は困難となる。

【0006】 また、バイポーラ型発光層を用いた場合でも再結合効率は向上するものの、最終的にエネルギーを光として取り出すためには高い蛍光量子収率を有するドーパントの使用が必要となる場合が多い。しかも、このようなバイポーラ型の混合発光層を用いると、駆動電圧は比較的高くなってしまいうという点がある。

【0007】 一方、本発明者らは、特開平08-12600号公報で、物理的変化、光化学的変化、電気化学的変化の少ないフェニルアントラセン誘導体を用いた高輝度発光素子を開示しているが、極端な低い青色の領域に関しては、十分な効率が得られておらず、また、発光寿命、耐久性の面で実用に向けてさらなる特性の向上が必要とされている。

【0008】

【発明の解決しようとする課題】 本発明の目的は、青色の領域において低温度での精密なドーピングを行うことなく混合発光層のみで十分な効率と、実際に耐えうる発光寿命、さらには広い製造マージンを持ち、しかも、バイポーラ型混合層を用いたEL素子に比べると駆動電圧を低く抑えることの可能な有機EL素子を実現することである。

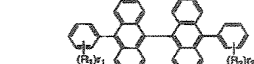
【0009】

【課題を解決するための手段】 このような目的は、下記(1)~(9)の本発明により達成される。

(1) 下記化5で表されるフェニルアントラセン誘導体と下記化6で表されるフェニルアントラセン誘導体のそれぞれ少なくとも一種以上を同時に含有する、少なくとも1層の有機化合物混合層を有する有機EL素子。

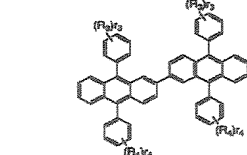
【0010】

【化5】



【0011】

【化6】

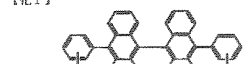


【0012】 【化5】において、R₁およびR₂は、各々アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基または複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r1およびr2は、各々、0または1~5の整数を表す。r1およびr2が、各々、0または1~5の整数であるとき、R₁同士およびR₂同士は各々同一でも異なるものであってもよく、R₁同士またはR₂同士は結合して環を形成してもよい。化6において、R₃およびR₄は、各々アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基または複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r3およびr4は、各々、0または1~5の整数を表す。r3およびr4が、各々、0または1~5の整数であるとき、R₃同士およびR₄同士は各々同一でも異なるものであってもよく、R₃同士またはR₄同士は結合して環を形成してもよい。】

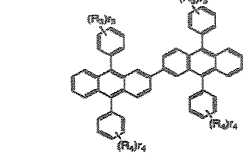
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記化1で表されるフェニルアントラセン誘導体と下記化2で表されるフェニルアントラセン誘導体のそれぞれ少なくとも一種以上を同時に含有する、少なくとも1層の有機化合物混合層を有する有機EL素子。

【化1】



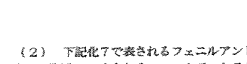
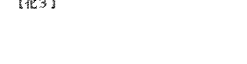
【化2】



【化1】において、R₁およびR₂は、各々アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基または複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r1およびr2は、各々、0または1~5の整数を表す。r1およびr2が、各々、2以上の整数であるとき、R₁同士およびR₂同士は各々同一でも異なるものであってもよく、R₁同士またはR₂同士は結合して環を形成してもよい。化2において、R₃およびR₄は、各々アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基または複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r3およびr4は、各々、0または1~5の整数を表す。r3およびr4が、各々、2以上の整数であるとき、R₃同士およびR₄同士は各々同一でも異なるものであってもよく、R₃同士またはR₄同士は結合して環を形成してもよい。】

【請求項2】 下記化3で表されるフェニルアントラセン誘導体と下記化4で表されるフェニルアントラセン誘導体のそれぞれ少なくとも一種以上を同時に含有する、少なくとも1層の有機化合物混合層を有する有機EL素子。

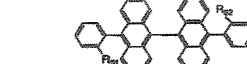
【化3】



(2) 下記化7で表されるフェニルアントラセン誘導体と下記化8で表されるフェニルアントラセン誘導体のそれぞれ少なくとも一種以上を同時に含有する、少なくとも1層の有機化合物混合層を有する有機EL素子。

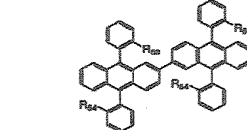
【0013】

【化7】



【0014】

【化8】



【0015】 【化7】において、R₅₁およびR₅₂は、各々アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基または複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。化8において、R₅₃およびR₅₄は、各々アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基または複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。】

(3) 前記化5および化6におけるR₁、R₂、R₃およびR₄がアリール基である上記(1)の有機EL素子。

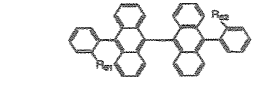
(4) 前記化7および化8におけるR₅₁、R₅₃、R₅₃およびR₅₄がアリール基である上記(2)の有機EL素子。

(5) 前記化5で表されるフェニルアントラセン誘導体と化6で表されるフェニルアントラセン誘導体とをそれぞれ95:5~20:80wt%含有する上記(1)または(3)の有機EL素子。

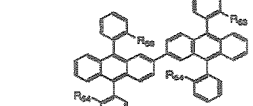
(6) 前記化7で表されるフェニルアントラセン誘導体と化8で表されるフェニルアントラセン誘導体とをそれぞれ95:5~20:80wt%含有する上記(2)または(4)の有機EL素子。

(7) 前記有機化合物混合層が発光層である上記(1)~(6)のいずれかの有機EL素子。

(8) さらに、少なくとも1層のホール注入層と、少なくとも1層のホール輸送層と、少なくとも1層の電子注入輸送層とを有する上記(1)~(7)のいずれかの有機EL素子。



【化4】



【化3】において、R₅₁およびR₅₂は、各々アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基または複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。化4において、R₅₃およびR₅₄は、各々アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基または複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。】

【請求項3】 前記化1および化2におけるR₁、R₂、R₃およびR₄がアリール基である請求項1の有機EL素子。

【請求項4】 前記化3および化4におけるR₅₁、R₅₃、R₅₃およびR₅₄がアリール基である請求項2の有機EL素子。

【請求項5】 前記化1で表されるフェニルアントラセン誘導体と化2で表されるフェニルアントラセン誘導体とをそれぞれ95:5~20:80wt%含有する請求項1または3の有機EL素子。

【請求項6】 前記化3で表されるフェニルアントラセン誘導体と化4で表されるフェニルアントラセン誘導体とをそれぞれ95:5~20:80wt%含有する請求項2または4の有機EL素子。

【請求項7】 前記有機化合物混合層が発光層である請求項1~6のいずれかの有機EL素子。

【請求項8】 さらに、少なくとも1層のホール注入層と、少なくとも1層のホール輸送層と、少なくとも1層の電子注入輸送層とを有する請求項1~7のいずれかの有機EL素子。

【請求項9】 さらに、少なくとも1層のホール注入層と、少なくとも1層のホール輸送層と、少なくとも1層の電子輸送層と、少なくとも1層の電子注入層とを有する請求項1~8のいずれかの有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、平面ディスプレイは平面光源等に用いられる有機化合物を用いた電界発光素子

(9) さらに、少なくとも1層のホール注入層と、少なくとも1層のホール輸送層と、少なくとも1層の電子輸送層と、少なくとも1層の電子注入層とを有する上記(1)~(8)のいずれかの有機EL素子。

【0016】

【作用】 本発明の有機EL素子は上記化5および上記化6のフェニルアントラセン誘導体を同時に発光層に用いるため、1.0mA/cm²の電流密度において最大で65.0cd/m²以上の輝度が得られ、このときの駆動電圧は6V程度と低電圧である。さらに、75.0mA/cm²程度の電流密度では3000.0cd/m²の輝度が安定して得られる。5.0mA/cm²で駆動した際には、初期輝度3000.0cd/m²以上において半減時間300時間と長寿命である。

【0017】 また、本発明の混合層を発光層とする場合、発光層材料の結晶化が抑制され、また発光層のキャリアトラップ性を向上させることができる。混合比は、2種の化合物を混合する場合、ほぼ1:1の場合が効率的、寿命ともに最大となるが、混合比が4:1または1:4程度の場合でも効率は減少は小さく1割程度であり、さらに95:5の場合でも15%程度であり、従来のドーピング法とは異なり非常に広い製造マージンを有している。

【0018】

【具体的構成】 以下、本発明の有機EL素子の発光層に用いられるフェニルアントラセン誘導体は化5および化6で示されるものである。化5について説明すると、R₁およびR₂は、各々アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基または複素環基を表す。

【0019】 R₁、R₂で表されるアルキル基としては、直鎖状でも分岐を有するものであってもよく、炭素数1~10、さらには1~4の置換もしくは無置換のアルキル基が好ましい。特に、炭素数1~4の無置換のアルキル基が好ましい。具体的にはメチル基、エチル基、(n-1, i-1)プロピル基、(n-2, i-2, s-1, t-1)ブチル基等が挙げられる。

【0020】 R₁、R₂で表されるシクロアルキル基としては、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられる。

【0021】 R₁、R₂で表されるアリール基としては、炭素数6~20のもの好ましく、さらにはフェニル基、トリル基等の置換基を有するものであってもよい。具体的には、フェニル基、(o-, m-, p-)トリル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピフェニル基、フェニルアントリル基、トリルアントリル基等が挙げられる。

【0022】 R₁、R₂で表されるアルケニル基としては、炭素数6~50のもの好ましく、無置換のもの

(12) 001-196179 (P2001-79)

であってもよいが置換基を有するものであってもよく、置換基を有する方が好ましい。このときの置換基としては、フェニル基等のアリール基が好ましい。具体的には、トリフェニルメチル基、トリトリルメチル基、トリビフェニルメチル基等が挙げられる。

【0023】 R_1 、 R_2 で表されるアルコキシ基としては、アルキル基部分の炭素数が1〜6のものが好ましく、具体的にはメトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。アルコキシ基は、さらに置換されていてもよい。

【0024】 R_1 、 R_2 で表されるアリーロキシ基としては、フェノキシ基等が挙げられる。

【0025】 R_1 、 R_2 で表されるアミノ基は、無置換でも置換基を有するものであってもよいが、置換基を有することが好ましく、この場合の置換基としてはアルキル基（メチル基、エチル基等）、アリール基（フェニル基等）などが挙げられる。具体的にはジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジ（*m*-トリル）アミノ基等が挙げられる。

【0026】 R_1 、 R_2 で表される複素環基としては、ピリジル基、ピリミジル基、キノリル基、ピリジリル基、チエニル基、フリル基、オキサジアゾール基等が挙げられる。これらは、メチル基、フェニル基等の置換基を有していてもよい。

【0027】化5および化6において、 r_1 および r_2 は、各々、0または1〜5の整数を表し、特に、0〜2であることが好ましい。 r_1 および r_2 が、各々、1〜5の整数、特に1または2であるとき、 R_1 および R_2 は、各々、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基であることが好ましい。

【0028】化5および化6において、 R_1 と R_2 とは同一でも異なるものであってもよく、 R_1 と R_2 とが各々複数存在するとき、 R_1 同士、 R_2 同士は各々同一でも異なるものであってもよく、 R_1 同士あるいは R_2 同

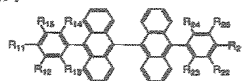
士は結合してベンゼン環等の環を形成してもよく、環を形成する場合も好ましい。

【0029】化5および化6で示されるフェニルアントラセン誘導体のなかでも、化7および化8で示されるものが好ましい。ここで、化7における R_{21} および R_{22} は、化5における R_1 および R_2 と、また化8における R_{23} および R_{24} は、化6における R_3 および R_4 と、それぞれ同義であり、好ましいものも同様である。

【0030】化5と化6の化合物、または化7と化8の化合物の混合比は、重量比でほぼ1:1の場合が効率、寿命ともに最大となるが、混合比が重量比で4:1〜1:4程度の場合でも効率の減少は約1割程度であり、さらに9:5の場合でも1.5%程度であり、従来のドーピング法とは異なり非常に広い製造マージンを有している。このため、化5と化6の化合物、または化7と化8の化合物の混合比は、9:5〜5:2:8:0wt%が好ましく、特に8:0:2:0〜5:0:5:0wt%が好ましい。

【0031】化5および化6で示される化合物を以下に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、化9、化12では一般式を示し、化10、化11、化13、化14で、それぞれ対応する具体例を $R_{11} \sim R_{15}$ 、 $R_{21} \sim R_{25}$ 、あるいは $R_{31} \sim R_{35}$ 、 $R_{41} \sim R_{45}$ の組み合わせで示している。

【0032】
【化9】



【0033】

【化10】

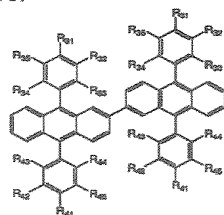
化合物 No.	R_{21}	R_{22}	R_{23}	R_{24}	R_{25}	R_{26}	R_{27}	R_{28}	R_{29}
6-1	H	H	H	H	H	H	H	H	H
6-2	CH_3	H	H	H	H	CH_3	H	H	H
6-3	$t-C_4H_9$	H	H	H	H	$t-C_4H_9$	H	H	H
6-4	OCH_3	H	H	H	H	OCH_3	H	H	H
6-5	OPh	H	H	H	H	OPh	H	H	H
6-6	NC_6H_{13}	H	H	H	H	NC_6H_{13}	H	H	H
6-7	$N(Ph)_2$	H	H	H	H	$N(Ph)_2$	H	H	H
6-8	Ph	H	H	H	H	Ph	H	H	H
6-9		H	H	H	H		H	H	H
6-10	H	H	CH_3	CH_3	H	H	H	CH_3	CH_3
6-11	H	H	CH_3	H	CH_3	H	H	CH_3	H
6-12	H	CH_3	H	H	H	H	CH_3	H	H
6-13	H	H	CH_3	H	H	H	H	CH_3	H
6-14	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
6-15	H	Ph	H	H	H	H	Ph	H	H
6-16	H	H	Ph	H	H	H	H	Ph	H
6-17		H	H	H	H		H	H	H
6-18	$t-C_4H_9$	H	H	H	H	$t-C_4H_9$	H	H	H
6-19		H	H	H	H		H	H	H
6-20		H	H	H	H		H	H	H
6-21		H	H	H	H		H	H	H
6-22		H	H	H	H		H	H	H

【化11】

【0034】

化合物 No.	R_{31}	R_{32}	R_{33}	R_{34}	R_{35}	R_{36}	R_{37}	R_{38}	R_{39}
7-23		H	H	H	H		H	H	H
7-24	$n-C_6H_{13}$	H	H	H	H	$n-C_6H_{13}$	H	H	H
7-25	H	H	OCH_3	H	H	H	H	OCH_3	H
7-26	H	R_{32} と R_{33} とが 置換ベンゼン環	H	H	H	H	R_{37} と R_{38} とが 置換ベンゼン環	H	H
7-27		H	H	H	H		H	H	H
7-28	H	H	H		H	H		H	H
7-29	H	H		H	H	H		H	H
7-30	H	H		H		H	H		H
7-31	H	H			H	H			H

【0035】
【化12】



【0036】
【化13】

【化13】

化合物 No.	R_{41}	R_{42}	R_{43}	R_{44}	R_{45}	R_{46}	R_{47}	R_{48}	R_{49}
8-1	H	H	H	H	H	H	H	H	H
8-2	CH_3	H	H	H	H	CH_3	H	H	H
8-3	$t-C_4H_9$	H	H	H	H	$t-C_4H_9$	H	H	H
8-4	OCH_3	H	H	H	H	OCH_3	H	H	H
8-5	OPh	H	H	H	H	OPh	H	H	H
8-6	NC_6H_{13}	H	H	H	H	NC_6H_{13}	H	H	H
8-7	$N(Ph)_2$	H	H	H	H	$N(Ph)_2$	H	H	H
8-8	Ph	H	H	H	H	Ph	H	H	H
8-9		H	H	H	H		H	H	H
8-10	H	CH_3	H	H	H	H	CH_3	H	H
8-11	H	CH_3	H	CH_3	H	H	CH_3	H	CH_3
8-12	H	H	CH_3	H	H	H	H	CH_3	H
8-13	H	CH_3	H	H	CH_3	H	CH_3	H	H
8-14	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
8-15	$t-C_4H_9$	H	H	H	H	H	H	H	H
8-16		H	H	H	H		H	H	H
8-17	H	Ph	H	H	H	H	Ph	H	H
8-18	H	H	Ph	H	H	H	H	Ph	H

【化14】

化合物 No.	R_{51}	R_{52}	R_{53}	R_{54}	R_{55}	R_{56}	R_{57}	R_{58}	R_{59}
8-19		H	H	H	H		H	H	H
8-20	$n-C_6H_{13}$	H	H	H	H	$n-C_6H_{13}$	H	H	H
8-21	H	H		H	H	H	H		H

【0037】

【0038】本発明の混合層に使用されるフェニルアントラセン誘導体は、(1)ハロゲン化ジフェニルアントラセン化合物を、 $Ni(cod)_2$ [cod:1,5-シクロオクタジエン]でカップリング、もしくはジハロゲン化アリールをグリニヤール化し $NiCl_2 \cdot (dppp)$ [dppp:ジフェニルフォスフィンプロパン]、 $NiCl_2 \cdot (dppp)$ (dppp:ジフェニルフォスフィンプロパン)などのNi錯体などを用いてクロスカップリングする方法、(2)アントラキノ、ベンゾキノ、フェニルアントラセンもしくはピアントロンとグリニヤール化したアリールもしくはリチオ化したアリールとの反応および還元によりクロスカップリングする方

法、等により得られる。
 【0039】このようにして得られた化合物は、元素分析、質量分析、赤外吸収スペクトル、¹Hまたは¹³C核磁気共鳴吸収(NMR)スペクトルなどによって同定することができる。

【0040】また、このフェニルアントラセン誘導体は、400〜2000程度、さらには400〜1000程度の分子量をもち、200〜500℃の高融点を有し、80〜250℃、さらには100〜250℃、よりさらには130〜250℃、特に140〜250℃のガラス転移温度(T_g)を示す。従って、通常の真空蒸着等により透明で室温以上でも安定なアモルファス状態の平滑で良好な膜を形成し、しかもその良好な膜の状態が長期間に渡って維持される。

【0041】本発明の有機E.L.素子(以下、「E.L.素子」ともいう。)は、少なくとも1層の有機化合物混合層を有し、この混合層が2層以上のフェニルアントラセン誘導体を含有する有機層で構成されている。本発明の有機E.L.素子の構成例を図1に示す。図面に示される有機E.L.素子は、基板1上に、陰極2、ホール注入輸送層3、発光層4、電子注入輸送層5、陰極6を順次有する。

【0042】発光層は、ホールおよび電子の注入機能、それらの輸送機能、ホールと電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。ホール注入輸送層は、陰極からのホールの注入を容易にする機能、ホールを輸送する機能および電子の輸送を妨げる機能を有し、電子注入輸送層は、陰極からの電子の注入を容易にする機能、電子を輸送する機能およびホールの輸送を妨げる機能を有するものである。これらの層は、発光層を挟み、ホールと電子を相対・閉じ込めさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。電子注入輸送層およびホール注入輸送層は、発光層に用いる化合物の電子注入、電子輸送、ホール注入、ホール輸送の各機能の高さを考慮し、必要に応じて設けられる。例えば、発光層に用いる化合物のホール注入輸送機能または電子注入輸送機能が高い場合には、ホール注入輸送層または電子注入輸送層を設けず、発光層がホール注入輸送層または電子注入輸送層を兼ねる構成とすることができる。また、場合によってはホール注入輸送層および電子注入輸送層のいずれも設けなくともよい。また、ホール注入輸送層および電子注入輸送層は、それぞれにおいて、注入機能をもう層と輸送機能をもう層とを別個に設けてもよい。

【0043】本発明の混合層は、比較的にニュートラルなもので発光層に用いることが好ましいが、ホール注入輸送層や電子注入輸送層には適用可能である。また、本発明の混合層を用い、単層でホール注入輸送層、電子注入輸送層、発光層を兼ねることも可能である。

【0044】また、組み合わせた発光層や電子注入輸送層やホール注入輸送層のキャリア移動度やキャリア密度

(イオン化ポテンシャル・電子親和力により決まる)を考慮しなら、膜厚をコントロールすること、再結合領域・発光領域を自由に設計することが可能であり、発光色の設計や、両電極の干渉効果による発光強度・発光スペクトルの制御や、発光の空間分布の制御を可能にできる。

【0045】本発明の混合層を発光層に用いる場合について説明する。発光層には本発明の化合物のほか、他の発光性物質を用いてもよく、他の発光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に開示されているような化合物、例えば、キナクリドン、ルブレン、スチルル系色素等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。このような発光性物質の含有量は、本発明の化合物の10モル％以下とすることが好ましい。このような化合物を適宜選択して添加することにより、発光光を長波長側にシフトすることができる。

【0046】また、発光層には、一重項状態クエンチャーが含有されていてもよい。このようなクエンチャーとしては、ニッケル錯体や、ルブレン、ジフェニルイソペンゾフラン、三級アミン等が挙げられる。このようなクエンチャーの含有量は、本発明の化合物の10モル％以下とすることが好ましい。

【0047】本発明の混合層を発光層に用いる場合、ホール注入輸送層および電子注入輸送層には、通常の有機E.L.素子に用いられている各種有機化合物、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、ホール注入輸送層には、芳香族三級アミン、ヒドロゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体等を用いることができ、また、電子注入輸送層には、アルミキノリンールなどの有機金属錯体誘導体、オキサジアン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリ誘導体、ジフェニルキノリン誘導体、ペリレン誘導体、フルオレン誘導体等を用いることができる。

【0048】ホール注入輸送層をホール注入層とホール輸送層とに分けて設ける場合は、ホール注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、陰極(I.T.O等)からイオン化ポテンシャルの小さい化合物の層に層留することが好ましい。また陰極表面には導電性の良好な化合物を用いることが好ましい。このような層留膜については、ホール注入輸送層を2層以上設けるときも同様である。このような層留膜とすることによって、駆動電圧が低下し、電流リークの原因やデータホールの発生・成長を防ぐことができる。また、ネグティブの場合、蒸着を用いることで1〜10nm程度の薄い膜も、均一かつピンホールフリーとすることができ、そのため、ホール注入層にイオン化ポテンシャルが小さく、可制御に吸収をもつよう

な化合物を用いても、発光色の色調変化や再吸収による効率の低下を防ぐことができる。

【0049】電子注入輸送層を電子注入層と電子輸送層とに分けて設ける場合は、電子注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、陰極側から電子親和力の値の大きい化合物の層の順に層留することが好ましい。このような層留膜については電子注入輸送層を2層以上設けるととも同様である。

【0050】発光層の厚さ、ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは特に限定されず、形成方法によっても異なるが、通常、5〜1000nm程度、特に8〜200nmとすることが好ましい。

【0051】ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度もしくは1/10〜10倍程度とすればよい。電子もしくはホールの、各々の注入層と輸送層に分ける場合は、注入層は1nm以上、輸送層は20nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で100nm程度、輸送層で1000nm程度である。

【0052】陰極には、仕事関数の小さい材料、例えば、Li、Na、Mg、Al、Ag、Inあるいはこれらの化合物、ハロゲン化合物を用いることが好ましい。また、陰極は結晶性が低いことが好ましく、特に、アモルファス状態であることが好ましい。陰極の厚さは10〜1000nm程度とすることが好ましい。

【0053】E.L.素子で前発光させるためには、少なくとも一方の電極が透明ないし半透明である必要がある。上記したように陰極の材料には制限があるので、好ましくは発光光の透過率が80％以上となるように陰極の材料および厚さを決定することが好ましい。具体的には、例えば、ITO、SnO₂、Ni、Au、Pt、Pd、ドーパントをドーパしたポリピロールなどを陰極に用いることが好ましい。また、陰極の厚さは10〜500nm程度とすることが好ましい。また、素子の信頼性を向上させるために駆動電圧が低いことが必要であるが、好ましいものとして10〜30V/□程度ないし10V/□以下(通常5〜10V/□)のITOが挙げられる。

【0054】基板材料に特に制限はないが、図示例では基板側から発光光を取り出すため、ガラスや樹脂等の透明ないし半透明材料を用いる。また、基板に色フィルター膜や電極反応膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0055】なお、基板に不透明な材料を用いる場合、基板と反対側から発光を取り出す場合等には、図1に示される積層順序を逆にしてもよい。

【0056】また、本発明の有機E.L.素子の製造方法を説明する。陰極および陽極は、蒸着法やスパッタ法等の

気相成長法により形成することが好ましい。

【0057】ホール注入輸送層、発光層および電子注入輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が、0.2μm以下(通常0.01μm以上)の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が0.2μmを超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電荷の注入効率も著しく低下する。

【0058】真空蒸着の条件は特に限定されないが、1.3×10⁻³Pa(10⁻⁵Torr)以下の真空度とし、蒸着速度は0.1〜1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましく、真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防ぐため、高純度が得られる。また、素子の駆動電圧を低くすることができる。

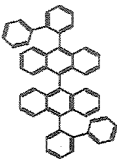
【0059】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御して水晶振動子膜厚計でモニターしながら共蒸着することが好ましい。【0060】本発明のE.L.素子は、通常、直流駆動型のE.L.素子として用いられるが、交流駆動またはパルス駆動することもできる。印加電圧は、通常、2〜20V程度とする。

【0061】【実施例】以下、本発明の具体的実施例を合成例、比較例とともに示し、本発明をさらに詳細に説明する。【0062】<合成例1>

例示化合物1-28(10,10'-ビス(2-フェニルエニル)-9,9'-ビアンスリル)の合成
 2-ブロモフェニル7.8g、ジエチルエーテル5.0mlとトルエン50mlを混合し、これに1.6Mブチルリチウムのヘキサン溶液2.0、4mlをゆっくり滴下しながら1時間室温で攪拌し、2-リチオフェニルを調整した。次に、トルエン150mlとピッコロシロンの混合物にこのリチオフェニルをゆっくり滴下し、室温で一昼夜攪拌した。次いで、これに蒸留水100mlを加えながら1時間攪拌した後、この溶液を析出し、炭素をトルエン、メタノールで洗浄した。得られた物をトラヒドロフランとトルエンから再結晶した後、カラム精製し、4.3gの白色固体としてジエチルエーテルを得た。

【0063】このジエチルエーテル4gとテトラヒドロフラン400mlをフラスコに入れ塩化ナトリウム25gと塩酸25mlを混合した溶液をゆっくり滴下した。このフラスコを70度のオイルバスで2時間加熱した後冷却し、200mlのトルエンを加え、蒸留水及び炭酸水素ナトリウムで洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥した後、カラム精製と再沈を繰り返す。3.7gの淡黄色白色固体を得た。この淡黄色白色固体3.0gを昇華精製し、2.8gの黄白色固体を得た。この目的物(10,10'-ビス(2-フェニルエニル)-9,9'-ビアンスリル)の構造を下記に示す。

ル)-9,9'-ビアンスリル)の構造を下記に示す。
 【0064】
 【化15】

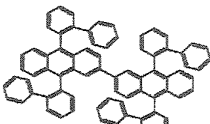


【0065】この黄白色固体の質量分析およびNMRスペクトル、赤外吸収スペクトルの測定を行ったところ、目的物と矛盾しないことを確認した。また、ガラス転移温度を測定したところ、144度であった。

【0066】<比較例2>
 例示化合物11-21(9',10',10'-トリオキサ(2-フェニルエニル)-2,2'-ビアンスリル)の合成
 2-ブロモフェニル11.4g、ジエチルエーテル50mlとトルエン50mlを混合し、これに1.6Mブチルリチウムのヘキサン溶液30をゆっくり滴下しながら1時間室温で攪拌し、2-リチオフェニルを調整した。次に、トルエン150mlと2-クロロアントラキノ5.5gの混合物にこのリチオフェニルをゆっくり滴下し、室温で一昼夜攪拌した。次いで、これに蒸留水100mlを加えながら1時間攪拌した後、この溶液を析出し、炭素をメタノールで洗浄した。得られた物を再結晶した後、カラム精製し、9.8gの白色固体としてジエチルエーテルを得た。

【0067】このジエチルエーテル9.6gとテトラヒドロフラン400mlを混合し、これに塩化ナトリウム25gと塩酸25mlの混合物をゆっくり滴下した。さらに、これを70度のオイルバスで2時間加熱した後冷却し、200mlのトルエンを加え、蒸留水及び炭酸水素ナトリウムで洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥した後、カラム精製と再沈を繰り返す。純白色の2-クロロ-9,10-ジフェニルアントラセン7.1gを得た。

【0068】次に、2-クロロ-9,10-ジフェニルアントラセン4.5g、Ni(cod)21.8g、DMF100ml、1,5-ジクロオクタジエン3ml、2,2'-ビピリジン1gを混合し、60度で20時間反応した後、これをメタノール200mlに加え、さらに2時間攪拌した。この溶液を析出し、炭素をメタノール、ヘキサン、アセトンで洗浄した後、再結晶およびカラム精製を行い、3gの白色固体を得た。これを昇華精製し、2.8gの黄白色固体を得た。得られた目的物の構造を下記に示す。
 【0069】
 【化16】



【0070】この黄白色固体の質量分析およびNMRスペクトル、赤外吸収スペクトルの測定を行ったところ、目的物と矛盾しないことを確認した。また、ガラス転移温度を測定したところ、166度であった。

【0071】なお、ガラス上に蒸着して放置したところ半以上アモルファスな安定な膜を維持した。
 【0072】<実施例1>厚さ100nmのITO透明電極(陰極)を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、蒸着エタノール中から引き上げて乾燥した。透明電極表面をW/O₂洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、1×10⁻⁴Pa以下まで減圧した。

【0073】次いで、減圧状態を保ったまま、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス[N-(4-メチルフェニル)-N-フェニル]-(4-アミノフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンを蒸着速度0.1nm/secで80nmの厚さに蒸着し、ホール注入層とした。

【0074】次いで、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(4-フルオロベンジル)を蒸着速度0.1nm/secで15nmの厚さに蒸着し、ホール輸送層とした。

【0075】さらに、減圧状態を保ったまま、例示化合物1(1-28)と例示化合物11(2-21)を重量比95:5で全体の蒸着速度0.15〜0.20nm/secで40nmの厚さに蒸着し、発光層とした。

【0076】さらに、減圧状態を保ったまま、Li₂Oを蒸着速度0.1nm/secで0.3nmの厚さに蒸着して電子注入輸送層とし、保護電極としてAlを150nm蒸着し、有機E.L.素子を得た。

【0077】この有機E.L.素子に直流電圧を印加して電流を流したところ、6.2V、1.0mA/cm²で568cd/m²の発光(発光最大波長λ_{max}=465nm、色度座標(x,y)=(0.15,0.20))が確認された。

【0078】また、この素子に、50mA/cm²の一定電流を流し、連続発光させたところ、初期輝度2800cd/m²で、輝度半減時間≧30時間の寿命特性を示した。

【0079】<実施例2>実施例1と同様に、ITO付きガラス基板の洗浄、ホール注入層、輸送層の蒸着成膜を行った後、減圧を保ったまま、例示化合物1-28と例示化合物11-21を重量比80:20で全体の蒸着速度0.15〜0.20nm/secで40nmの厚さに蒸着し、

発光層とした。さらに、実施例1と同様に電子輸送層、電子注入電極、保護電極の成膜を行って、有機E.L.素子を得た。

【0080】このようにして得られた有機E.L.素子に対して、実施例1と同様の特性評価を行ったところ、6.0V、1.0mA/cm²で626cd/m²の発光(発光最大波長λ_{max}=465nm、色度座標(x,y)=(0.15,0.21))が確認された。

【0081】また、この素子に、50mA/cm²の一定電流を流し、連続発光させたところ、初期輝度3010cd/m²で、輝度半減時間は230時間の寿命特性を示した。

【0082】<実施例3>実施例1と同様に、ITO付きガラス基板の洗浄、ホール注入層、輸送層の蒸着成膜を行った後、減圧を保ったまま、例示化合物1-28と例示化合物11-21を重量比50:50で全体の蒸着速度0.15〜0.20nm/secで40nmの厚さに蒸着し、発光層とした。さらに、実施例1と同様に電子輸送層、電子注入電極、保護電極の成膜を行って、有機E.L.素子を得た。

【0083】このようにして得られた有機E.L.素子に対して、実施例1と同様の特性評価を行ったところ、6.1V、1.0mA/cm²で671cd/m²の発光(発光最大波長λ_{max}=465nm、色度座標(x,y)=(0.15,0.33))が確認された。

【0084】また、この素子に、50mA/cm²の一定電流を流し、連続発光させたところ、初期輝度3130cd/m²で、輝度半減時間は300時間の寿命特性を示した。

【0085】<比較例1>実施例1と同様に、ITO付きガラス基板の洗浄、ホール注入層、輸送層の蒸着成膜を行った後、減圧を保ったまま、例示化合物1-28を蒸着速度0.15〜0.20nm/secで40nmの厚さに蒸着し、発光層とした。さらに、実施例1と同様に電子輸送層、電子注入電極、保護電極の成膜を行って、有機E.L.素子を得た。

【0086】このようにして得られた有機E.L.素子に対して、実施例1と同様の特性評価を行ったところ、6.0V、1.0mA/cm²で178cd/m²の発光(発光最大波

長λ_{max}=435nm、色度座標(x,y)=(0.16,0.10))が確認された。

【0087】また、この素子に、50mA/cm²の一定電流を流し、連続発光させたところ、初期輝度740cd/m²で、輝度半減時間は100時間の寿命特性を示した。【0088】<比較例2>実施例1と同様に、ITO付きガラス基板の洗浄、ホール注入層、輸送層の蒸着成膜を行った後、減圧を保ったまま、例示化合物11-21を蒸着速度0.15〜0.20nm/secで40nmの厚さに蒸着し、発光層とした。さらに、実施例1と同様に電子輸送層、電子注入電極、保護電極の成膜を行って、有機E.L.素子を得た。

【0089】このようにして得られた有機E.L.素子に対して、実施例1と同様の特性評価を行ったところ、5.9V、1.0mA/cm²で521cd/m²の発光(発光最大波長λ_{max}=465nm、色度座標(x,y)=(0.18,0.33))が確認された。

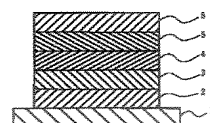
【0090】また、この素子に、50mA/cm²の一定電流を流し、連続発光させたところ、初期輝度2500cd/m²で、輝度半減時間は140時間の寿命特性を示した。

【0091】【発明の効果】本発明の有機E.L.素子は、青色の領域において低電圧での電荷のドーピングを行うことなく混合発光層のみで十分な効率と、実用し得る発光寿命、さらには広い製造マージンと実現、しかも、バイポーラ型発光を用いたE.L.素子に比べると駆動電圧を低く抑えることが可能な有用な素子である。

【図面の簡単な説明】
 【図1】本発明のE.L.素子の構成例を示す断面図である。

- 【符号の説明】
 1 有機E.L.素子
 2 基板
 3 陰極
 4 ホール注入輸送層
 5 発光層
 6 電子注入輸送層
 7 陽極

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 斉藤 伸郎
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー
ーディーケー株式会社内

(72)発明者 井上 鉄司
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー
ーディーケー株式会社内

(72)発明者 青谷 淳司
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー
ーディーケー株式会社内

Fターム(参考) 38007 AB00 AB04 AB06 AB18 BB06
CA01 CB01 DA00 DB03 EB00
FA01